ÜBER
MERKAPTANE DER ANTHRACHINONREIHE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

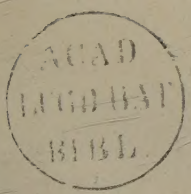
FREIBURG IM BREISGAU

VON

WLADIMIR ASEFF

AUS

ROSTOFF



FREIBURG I. BR.
BUCHDRUCKEREI EUGEN PARKKOIN
1909

Dekan:
Prof. Dr. Neumann

Referent:
Prof. Dr. Gattermann

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

Ueber Merkaptane der Anthrachinonreihe.

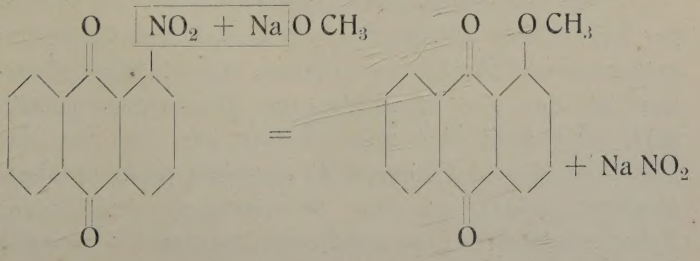
Während sich im allgemeinen die Diazogruppe durch Rhodan nur mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion, das heisst bei Gegenwart von Kupferrhodanür ersetzen lässt, fand Gattermann, dass die Diazorhodanide der Anthrachinonreihe schon bei blossem Kochen in glatter Reaktion Rhodanderivate des Anthrachinons liefern, so dass hier eine Reaktion vorliegt, die in ihrem Verlaufe der Darstellung der Jodide aus Diazojodiden entspricht. Auf diese Weise wurden im hiesigen Laboratorium die verschiedensten Rhodanide der Anthrachinonreihe gewonnen. Da Rhodanide bekanntlich zu Merkaptanen aufgespalten werden, so lag hier die Möglichkeit vor, die noch unbekannten Merkaptane der Anthrachinonreihe zu erhalten. Für die Aufspaltung von Rhodaniden waren bislang zwei Methoden beschrieben, nämlich: 1. durch Erhitzen mit Salzsäure und 2. durch Einwirkung von Schwefelalkalien. Beide Methoden versagten jedoch in der Anthrachinonreihe. Wegen der Schwerlöslichkeit der Rhodanide wurde weder durch wässerige noch durch alkoholische Salzsäure selbst beim Erwärmen im Bombenrohr eine Aufspaltung bewirkt. Schwefelalkalien spalten zwar die Rhodangruppe im gewünschten Sinne auf; — es verläuft jedoch gleichzeitig noch eine zweite Reaktion, indem nämlich das Schwefelalkali auf die CO-Gruppen reduzierend einwirkt. Man kann diese Reduktion durch spätere Oxydation zwar rückgängig machen, allein hierbei werden auch die Merkaptangruppen verändert, indem Sulfosäuren, Disulfide u. s. w. entstehen, wodurch die

Gewinnung von reinen Merkaptanderivaten sehr erschwert wird. Es war deshalb von Wichtigkeit, dass Gattermann fand, dass die Aufspaltung der Rhodangruppe auch durch Erhitzen mit alkoholischem Kali oder Natron, ja in manchen Fällen sogar mit wässerigen Alkalien bewirkt werden kann. Durch die genannten beiden Reaktionen war so ein Weg erschlossen, um zu den verschiedenartigsten Merkaptanen der Anthrachinonreihe zu gelangen.

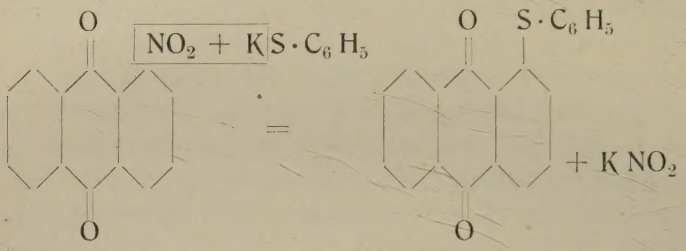
Mir wurde zunächst die Aufgabe gestellt, aus dem α-Aminoalizarin, welches ich, wie auch mein zweites Ausgangsmaterial, der Güte der Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld verdanke, α-Rhodanalizarin darzustellen, was auch ohne Schwierigkeit gelang. Durch Spaltung mit Alkalien gewann ich daraus das entsprechende Merkaptan des Alizarins, welches jedoch, wie die meisten Merkaptane der Anthrachinonreihe, als solches nicht rein erhalten werden konnte, da es beim Kochen mit Lösungsmitteln leicht in das Disulfid übergeht. Letzteres jedoch konnte kristallisiert erhalten werden. Für die Merkaptane des Anthrachinons ist charakteristisch, dass ihre alkalische Lösung mit grösster Leichtigkeit mit Halogenalkylen unter Bildung von Merkaptanäthern reagiert. Auch aus dem Merkaptan des Alizarins konnte ich so einen kristallisierten Methyläther gewinnen. Es war nun von Interesse, die färbenden Eigenschaften der drei neuen Alizarinderivate kennen zu lernen, wobei die Ausfärbung auf metallische Beizen (Eisen und Thonerde) gegeben war. Es war hierbei zu erwarten, dass durch Einführung der indifferenten SCN- wie SCH_3-Gruppe der Farbstoffcharakter des Alizarins nur wenig oder garnicht verändert würde. Diese Vermutung bestätigte sich in der Tat, indem die Ausfärbungen des Alizarin-Rhodanides und Merkaptanäthers auf Eisen und Thonerde von denen des Alizarins

selbst kaum verschieden waren. Von dem Disulfide hingegen wurde erwartet, dass es andere Färbungen liefern würde, da hier ein dem Alizarin gegenüber verdoppeltes Molekül vorliegt. Der Versuch entsprach jedoch der Erwartung nicht, indem auch hier fast die gleichen Nuancen, wie mit Alizarin selbst, erhalten wurden.

Meine zweite Aufgabe bestand darin, aus 1-Amido-4-Nitro-Anthrachinon das 1-Rhodan-4-Nitro-Anthrachinon darzustellen. Die Diazotierung verlief auch hier glatt, ferner schied sich auf Zusatz von Rhodankalium ein Diazorhodanid aus, welches sich in normaler Weise verkochen liess. Die nähere Untersuchung des Reaktionsproduktes ergab jedoch das überraschende Resultat, dass nicht nur der Diazorest, sondern auch die Nitrogruppe durch Rhodan ersetzt war, so dass ich an Stelle des gewünschten 1—4-Nitro-Rhodanides das 1—4-Dirhodanid erhielt. Um doch zu dem gewünschten Ziele zu gelangen, verfuhr ich derart, dass ich das abgeschiedene Diazorhodanid abfiltrierte, von überschüssigem Rhodankali durch Auswaschen mit Wasser befreite und dann mit reinem Wasser erhitzte. Auch in diesem Falle erhielt ich, allerdings in schlechterer Ausbeute das Dirhodanid. Dass Nitrogruppen in Anthrachinonderivaten beweglich sind, ist bereits bekannt. So haben zum Beispiel die Höchster Farbwerke aus α-Nitroanthrachinon durch Erhitzen mit Alkoholaten die Äther des α-Oxyanthrachinons erhalten.



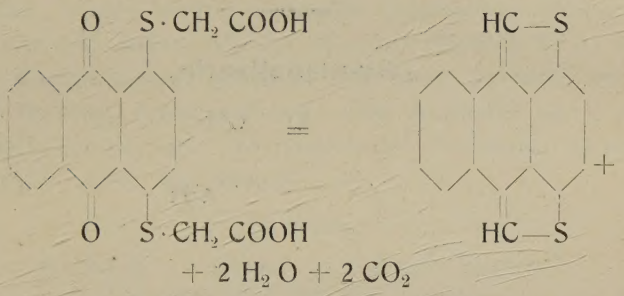
Ferner haben Gattermann und Pohl gefunden, dass, wenn man auf 1-Nitro-, 1—4-Dinitro-, sowie auf 1—8-Dinitroanthrachinon die Alkalisalze der aromatischen Merkaptane einwirken lässt, in glatter Reaktion die aromatischen Äther der entsprechenden Anthrachinonmerkaptane entstehen. Z. B.:



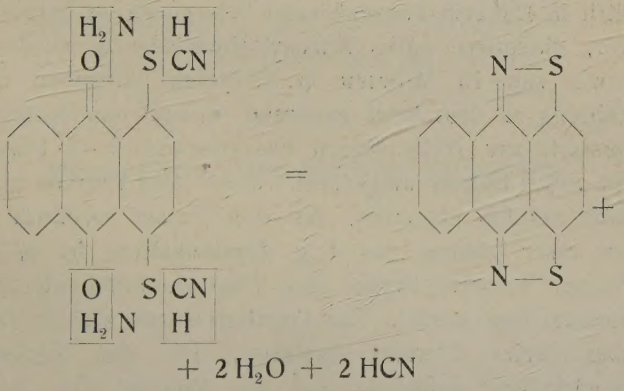
Schliesslich sei noch erwähnt, dass durch Einwirkung von Anilin und anderen Basen Nitrogruppen des Anthrachinons auch durch die einwertigen Reste von Basen ersetzt werden können. Um zu sehen, ob die Nitrogruppe meines Ausgangsmateriales bei analogen Reaktionen auch durch andere Substituenten ersetzt werden kann, habe ich die Diazoverbindung mit einem Überschuss von Jodkalium versetzt und dann verkocht. Der Versuch ergab, dass hierbei die Nitrogruppe intakt bleibt und ich erhielt das normalerweise zu erwartende 1-Jod-4-Nitro-Anthrachinon.

Das 1—4-Dirhodananthrachinon habe ich sodann der Aufspaltung unterworfen, wobei das dem Chinizarin entsprechende Merkaptan erhalten wurde. Bemerkenswert ist, dass die Alkalisalze von diesem grün gefärbt sind. Das freie Merkaptan konnte ich hier aus den oben angeführten Gründen als solches nicht erhalten. Dagegen gelang es ohne Schwierigkeit verschiedene Äther von ihm rein zu gewinnen, die durch Oxydation

in Disulfone übergeführt werden konnten. Ferner stellte ich durch Einwirkung von Monochloressigsäure eine Dithioglykolsäure dar, aus der ich nach Analogie mit der Monothioglykolsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein zweifaches Thiophenderivat nach folgender Gleichung zu erhalten hoffte:



Leider führte dieser Versuch nicht zum Ziel. Schliesslich liess ich auf 1—4-Dirhodanid Ammoniak bei höherer Temperatur einwirken, wobei nach folgender Gleichung:

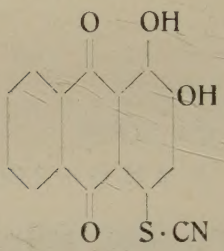


ein Dithiazolderivat sich bildete.

———o———

Experimenteller Teil.

α-Rhodanalizarin.



2 g α-Aminoalizarin wurden in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit 14 ccm einer Nitrosylschwefelsäure, die durch Lösen von 10 g Natriumnitrit in 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure hergestellt war, diazotiert. Die Nitrosylschwefelsäure wurde im Laufe von 10 Minuten in kleineren Portionen ohne Kühlung zu dem Amin zugesetzt, worauf das Reaktionsgemisch zur vollständigen Diazotierung 3—4 Stunden mit einem Rührer umgerührt wurde. Das Produkt wurde dann auf Eis gegossen, mit viel Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 6 g Rhodankalium in 40 ccm Wasser versetzt, wobei das Diazorhodanid als roter Niederschlag ausfiel. Das Gemisch wurde nun so lange über freier Flamme erwärmt, bis die Stickstoffentwickelung aufgehört und das Produkt sich gleichmässig gelb gefärbt hatte.

Das entstandene Rhodanid wurde zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen, wodurch

das fast immer bei der Reaktion sich bildende Purpurin entfernt wurde, was unumgänglich nötig ist, da das purpurinhaltige Rohprodukt aus Nitrobenzol nur schwer oder garnicht kristallisiert. Nach dem Trocknen wurde das Rohprodukt aus Nitrobenzol umkristallisiert, wobei es in gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt über 350° lag, ausfiel. In den niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln wie Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig u. a. ist das Rhodanalizarin selbst in der Hitze garnicht oder nur äusserst schwer löslich. Die Ausbeute an Rohprodukt sowie an umkristallisierter Substanz betrug rund 80—85% der Theorie.

Analyse:

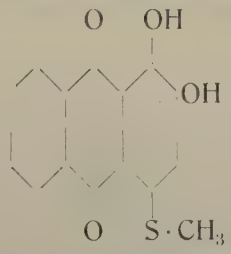
0,1664 g gaben 7,4 ccm Stickstoff bei 22° und 744 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_7O_4NS$ (Mol.-Gew. 297, 126)	
N 4,71	4,93%.

0,1768 g gaben 0,1429 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_7O_4NS$ (Mol.-Gew. 297, 126)	
S 10,79	11,09%.

Methyläther des Merkaptoalizarins.



1 g fein gepulvertes reines α-Rhodanalizarin wurde in 7—8 ccm Alkohol aufgeschlemmt und mit 10 ccm

10%tigen alkoholischem Kali 5 Minuten gekocht, wobei die violette Farbe der Lösung in eine blaue überging. Die blaue Lösung wurde sodann mit 50 ccm heissem Wasser versetzt und an der Saugpumpe schnell abfiltriert. Zu dem Filtrat wurde dann die berechnete Menge Jodmethyl zugegeben, einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und angesäuert, wobei der Methyläther als roter Niederschlag ausfiel. Nachdem abfiltriert und getrocknet war, wurde der Methyläther aus Alkohol in kleinen roten Nadeln vom Schmelzpunkt 248° erhalten.

Analyse:

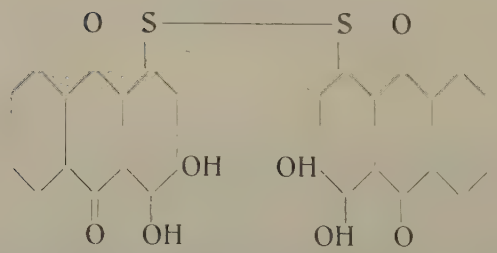
0,1596 g gaben 0,1272 g $BaSO_4$

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{15}H_{10}O_4S$ (Mol.-Gew. 286,14)		
S	11,18	10,9%.

0,1091 g gaben 0,2524 g CO_2 und 0,0314 g H_2O

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{15}H_{10}O_4S$ (Mol.-Gew. 286,14)		
C	62,9	63,1%
H	3,49	3,52.

Disulfid.



Das Rhodanid wurde ganz wie oben mit Alkohol und alkolischem Kali erhitzt. Die filtrierte alkalische Lösung

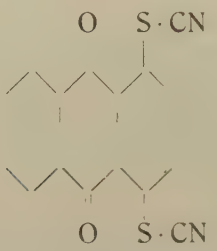
wurde 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und durch Einleiten von Luft oxydiert. Nachdem mit verdünnter Salzsäure angesäuert war, wurde das ausfallende Disulfid abfiltriert und getrocknet. In fast allen Lösungsmitteln ausser Nitrobenzol war es unlöslich. Aus Nitrobenzol wurden kleine rote Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt weit über 300° lag.

Analyse:

0,1972 g	gaben	0,1744 g $BaSO_4$
Berechnet für:		Gefunden:
$C_{28}H_{14}O_8S_2$ (Mol.-Gew. 542,23)		
S 11,83		12,1%

Darstellung des Dirhodanids

aus 1-Amino-4-Nitroanthrachinon.



20 g 1-Amino-4-Nitroanthrachinon wurden in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 80 ccm einer Nitrosylschwefelsäure, die, wie oben angegeben, durch Lösen von 10 g Natriumnitrit in 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure hergestellt war, diazotiert. Nachdem die ganze Nitrosylschwefelsäure hinzugefügt war, wurde das Reaktionsgemisch zur vollständigen Diazotierung 5—6 Stunden mit einem Rührer umgerührt. Das Produkt wurde dann auf Eis gegossen. Da das Diazosulfat sich nicht in fester Form abschied, so wurden direkt zu der kalten Flüssigkeit 100 ccm einer 20%igen Rhodankaliumlösung zugegeben. Hierbei schied sich das Diazorhodanid als roter Niederschlag aus. Nach kurzer Zeit trat schon in der Kälte eine lebhafte Stickstoffentwickelung ein. Nachdem diese nach einiger Zeit nachgelassen hatte, wurde, um die Umsetzung zu vervollständigen, eine Stunde zum Sieden erhitzt, wobei sich das entstandene Dirhodanid hellgelb färbte. Es wurde dann abfiltriert, bis zur neutralen Reaktion

ausgewaschen und getrocknet. Aus Nitrobenzol umkristallisiert, fiel es nach längerem Stehen in hellgelben Nadeln aus, deren Schmelzpunkt über 300° lag.

Ausbeute 85—90% der Theorie.

Analyse:

0,2148 g gaben 17,1 ccm Stickstoff bei 20° und 746 mm Druck

Berechnet für: Gefunden:

$C_{16} H_6 O_2 N_2 S_2$ (Mol.-Gew. 322,19)

N 8,70 8,94%.

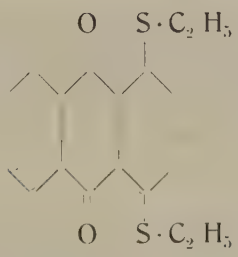
0,1270 g gaben 0,1821 g $BaSO_4$

Berechnet für: Gefunden:

$C_{16} H_6 O_2 N_2 S_2$ (Mol.-Gew. 322,19)

S 19,90 19,67%.

Diäthyläther des Anthrachinondimerkaptans.



5 g fein pulverisiertes Dirhodanid wurden mit 10 ccm Alkohol angerührt und mit 50 ccm 10%tigem alkoholischem Kali 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Die Mischung färbte sich dabei grün und das Dirhodanid ging zum grössten Teil in Lösung. Um von dem unangriffenen Dirhodanid abfiltrieren zu können, wurde mit 100 ccm heissem Wasser versetzt und schnell an

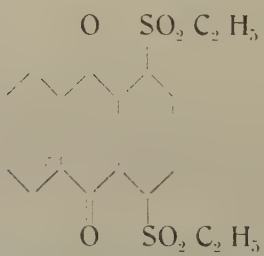
der Saugpumpe abfiltriert. Zu dem Filtrat wurden dann 5 g Jodäthyl gegeben. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa 10 Minuten wurde die Flüssigkeit rotbraun und der Diäthyläther begann sich abzuschneiden. Um die Ausfällung vollständiger zu machen, wurde die Mischung nach dem Kochen mit kaltem Wasser versetzt, der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden so in guter Ausbeute rotgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 177° erhalten.

Analyse:

0,1279 g gaben 0,1820 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{16}O_2S_2$ (Mol.-Gew. 328,24)	
S 19,53	19,46%

Disulfon.



0,5 g Diäthyläther wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, mit 2 g Chromtrioxyd versetzt und bis zur Grünfärbung gekocht. Hierauf wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei das Sulfon als hellgelber Niederschlag ausfiel. Nach einigen Stunden war der Niederschlag vollständig ausgefallen. Er wurde abfiltriert, ausge-

waschen und aus verdünntem Eisessig unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert, wobei er in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 217° erhalten wurde.

Analyse:

0,1361 g gaben 0,1610 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{16}O_6S_2$ (Mol.-Gew. 392,24)	
S 16,34	16,24%

0,1057 g gaben 0,2140 g CO_2 und 0,0375 g H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{16}O_6S_2$ (Mol.-Gew. 392,24)	
C 55,1	55,21%
H 4,08	3,91%

Nitrierung des Diäthyläthers.

Mononitrodiäthyldisulfon.

$C_{18}H_{15}O_2(SO_2)_2NO_2$

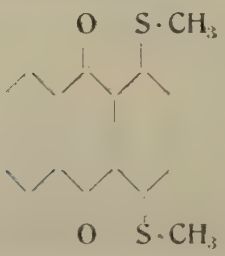
1 g Diäthyläther wurde in 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit 10 ccm Salpetersäure vom sp. Gewicht 1,5 versetzt Dabei erhöhte sich die Temperater auf 60 -70°. Nach 2—3 Minuten langem Erwärmen wurde das Gemisch auf Eis gegossen, die ausfallende gelbe Nitroverbindung filtriert, ausgewaschen, getrocknet und nach dem Trocknen aus Eisessig umkristallisiert. Ich erhielt so gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 250°.

Analyse:

0,0872 g gaben 0,1571 g CO_2
und 0,0249 g H_2O

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{18}H_{15}O_8NS_2$	(Mol.-Gew. 437,25)	
C 49,4		49,14%
H 3,45		3,25%.

Dimethyläther des 1—4 Dimerkapto-anthrachinons.



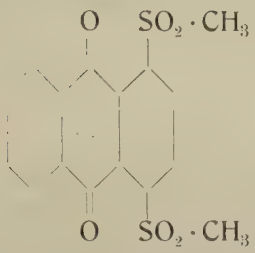
5 g Dirhodanid wurden fein pulverisiert und auf die mehrfach beschriebene Weise verseift, mit 200 ccm heissem Wasser verdünnt, schnell filtriert und mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt, worauf so lange erwärmt wurde, bis die ursprüngliche grüne Färbung in rotbraun umgeschlagen war. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde der in guter Ausbeute ausfallende Dimethyläther abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden so kleine rotbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 127° erhalten.

Analyse:

0,1623 g gaben 0,2509 g $BaSO_4$

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_2S_2$	(Mol.-Gew. 300,21)	
S 21,35		21,18%

Disulfon.



0,5 g des Dimethyläthers wurden in 10 ccm Eisessig gelöst, mit einem geringen Ueberschuss der theoretisch berechneten Menge von Chromtrioxyd versetzt und bis zur Grünfärbung erwärmt. Die weitere Behandlung geschah wie bei dem Disulfon aus dem Diäthyläther.

Aus Eisessig wurden lange, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 280° erhalten.

Analyse:

0,1086 g gaben 0,2117 g CO_2
und 0,0320 g H_2O

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_6S_2$ (Mol.-Gew. 364,21)		
C	52,74	53,09%
H	3,32	3,3%.

Nitrierung des Dimethyläthers.

$C_{16}H_{11}O_2(SO_2)_2NO_2$

Die Nitrierung des Dimethyläthers wurde in derselben Art, wie die des Diäthyläthers ausgeführt. Der Dimethyläther wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Salpetersäure vom sp. Gewicht 1,4 versetzt und erwärmt, bis die violette Färbung in braun umgeschlagen war. Darauf wurde auf Eis gegossen,

das gelbe Produkt abfiltriert, gut ausgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert, wobei gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 272° erhalten wurden.

Analyse:

0,1310 g Substanz gaben 4,2 ccm Stickstoff bei 14° und 735 mm Druck

Berechnet für: Gefunden:

$C_{16} H_{11} O_8 NS_2$ (Mol.-Gew. 409,24)

N 3,42 3,63%.

0,1247 g gaben 0,1429 g $BaSO_4$

Berechnet für: Gefunden:

S 15,65 15,71%.

Dibenzyläther.

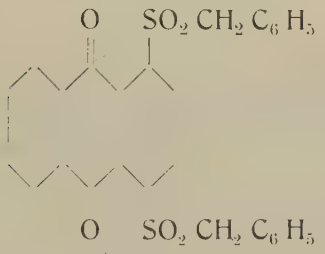
Das Dirhodanid wurde wie oben mit 10 ccm Alkohol und 25 ccm alkoholischem Kali zum Merkaptan gespalten. Zu der abfiltrierten grünen Lösung wurde die berechnete Menge Benzylchlorid gegeben, worauf unter fortwährendem Schütteln bis zum Farbeumschlag in rot erwärmt wurde. Nach einigen Minuten fiel der Äther kristallinisch aus. Aus Eisessig umkristallisiert, wurden rote Blättchen vom Schmelzpunkt 230° erhalten.

Analyse:

0,1085 g gaben 0,1105 g $BaSO_4$

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{28}H_{20}O_2S_2$ (Mol.Gew. 452,28)		
S	14,17	14,1%

Disulfon.



2 g des Dibenzyläthers wurden in der Kälte in Eisessig gelöst, mit einem Überschuss der theoretisch berechneten Menge von Chromtrioxyd versetzt und 10 Minuten bis zur Grünfärbung gekocht. Hierauf wurde die Lösung mit kaltem Wasser verdünnt, wobei das Disulfon direkt kristallinisch ausfiel. Zur weiteren Reinigung wurde es aus verdünntem Eisessig umkristallisiert, wobei es in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 263° erhalten wurde.

Analyse:

0,1040 g gaben 0,2485 g CO_2
und 0,0377 g H_2O

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{28}H_{20}O_6S_2$ (Mol.-Gew. 516,28)		
C	65,08	65,16%
H	3,90	4,06%

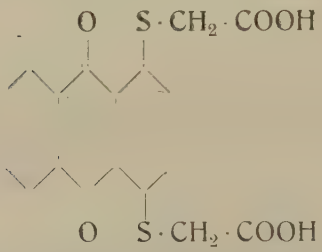
0,1250 g gaben 0,1142 g $BaSO_4$

Berechnet für: Gefunden:

$C_{28}H_{20}O_6S_2$ (Mol.-Gew. 516,28)

S 12,42 12,56%.

Dithioglykolsäure.



I g Dirhodanid wurde ganz wie oben mit Alkohol und alkoholischem Kali verseift; zu der schnell abfiltrierten Lösung wurde dann die berechnete Menge Monochloressigsäure, in Natrolauge gelöst, gegeben und eine halbe Stunde gekocht.

Zur Ausfällung der Dithioglykolsäure wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zur Reinigung nochmals in Soda gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Diese Operationen wurden zwei- bis dreimal wiederholt, worauf das Rohprodukt aus Eisessig umkristallisiert wurde. Es wurden so kleine rote Nadeln, deren Schmelzpunkt über 300° lag, erhalten.

Analyse:

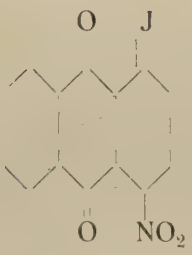
0,1674 g gaben 0,2009 g $BaSO_4$

Berechnet für: Gefunden:

$C_{18}H_{12}O_6S_2$ (Mol.-Gew. 388,21)

S 16,51 16,42%.

1-Jod-4-Nirtoanthrachinon.



5 g 1-Amino-4-Nitroanthrachinon wurden, wie oben angegeben, diazotiert, worauf zu der Lösung des Diazosulfates die berechnete Menge Jodkalium zugegeben wurde. Nach dem Verkochen wurde das erhaltene 1-Jod-4-Nitroanthrachinon abfiltriert, zur Entfernung von Jod mit schwefliger Säure und dann mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhielt ich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 258—259°.

Analyse:

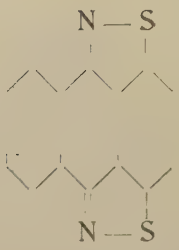
0,1222 g gaben 0,0760 g AgJ

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14} H_6 O_4 NJ$ (Mol.-Gew. 379,02)	
J 33,51	33,3%

0,2093 g gaben 6,9 ccm Stickstoff bei 20° und 746 mm Druck

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14} H_6 O_4 NJ$ (Mol.-Gew. 379,02)	
N 3,69	3,71%

Dithiazol.



0,5 g kristallisiertes Dirhodanid wurden in einem Bombenrohr mit 10 ccm konzentriertem Ammoniak 4—5 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich an den Wänden ein dunkelbrauner Stoff ab, der abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet wurde. Zur Reinigung wurde die Verbindung sublimiert und das Sublimationsprodukt aus Eisessig umkristallisiert, aus dem es sich in Form goldgelber langer Nadeln vom Schmelzpunkt 226° abschied.

Auch in grösseren Mengen wurde das Dithiazol dargestellt. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Dirhodanid mit 100 ccm konzentriertem Ammoniak in einem Autoklaven 8 Stunden auf 150° erhitzt. Der Druck war dabei auf 20 Atmosphären gestiegen. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene dunkelbraune Reaktionsprodukt abfiltriert und wie oben beschrieben behandelt. Die Ausbeute betrug 40% der Theorie.

Analyse:

0,1350 g gaben 0,2340 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_6N_2S_2$ (Mol.-Gew. 266,19)	
S 24,07	23,78%

0,1367 g gaben 13,1 ccm Stickstoff
bei 20° und 746 mm Druck

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{14} H_6 N_2 S_2$	(Mol.-Gew. 266,19)	
N 10,53		10,75%

Spektralanalytische Untersuchungen.

Da viele Anthrachinonderivate ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigen, untersuchte ich auch einige der von mir dargestellten Substanzen in dieser Richtung. Als Lösungsmittel wurde einmal Alkohol und alkoholisches Kali benutzt, das mit gutem Erfolg schon bei vielen Oxyanthrachinonen angewendet war. In diesen Fällen jedoch lieferte dies Lösungsmittel kein brauchbares Spektrum. Ich versuchte deshalb die auch sehr oft zu diesem Zwecke verwendete konzentrierte Schwefelsäure, die dann auch zu guten Resultaten führte.

Die Konzentration wurde so gewählt, dass jedesmal 0,1 g der betreffenden Substanz in 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung auf das 30fache verdünnt wurde. Das 1,4-Dirhodanid zeigte dann zwei sehr charakteristische Streifen, den ersten mit sehr scharfen Rändern von 552--535,2 $\mu\mu$ und den zweiten von 511—495,5 $\mu\mu$, mit dem Maximum von 505 $\mu\mu$, ausserdem trat noch ein unscharfer Schatten bei 470—457 $\mu\mu$ auf.

Das α-Rhodanalizarin zeigte zwei Streifen mit scharfen Rändern und zwar von 609—589 $\mu\mu$ und von 568,1—551 $\mu\mu$, ausserdem trat noch ein unscharfer Schatten bei 527—510 mit dem Maximum 517 $\mu\mu$ auf.

Um den Einfluss kennen zu lernen, der ausgeübt wird, wenn O durch S ersetzt wird, verglich ich die Absorptionsstreifen dieser beiden Rhodanide mit denen der entsprechenden Oxyanthrachinone, d. h. das 1,4 Dirhodanid mit Chinizarin und α-Rhodanalizarin mit

Purpurin. Es zeigte sich hierbei, dass in beiden Fällen durch die Einführung von S eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach dem blauen Teile des Spektrums hin stattfand. Die charakteristischen Streifen des Chinizarins liegen bei 550,1, 511,2, 496 $\mu\mu$ und die des Purpurins 562,4, 520,1 $\mu\mu$, 489 $\mu\mu$.

In der schwefelsauren Lösung sind die Rhodanide nicht als solche vorhanden, denn die anfangs rote Lösung wird momentan dunkelrot. Es tritt also eine Reaktion ein. Da Rhodanid, Disulfid, Methyl und Benzyläther dasselbe Spektrum zeigen, so könnte man annehmen, dass jedesmal eine Spaltung zum Merkaptan vor sich geht. Dies ist in der ersten Phase der Reaktion wohl auch der Fall, beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure tritt jedoch auch SO_2-Entwickelung auf, es muss also eine Oxydation vor sich gehen, die bewirkt, dass das anfangs gebildete Merkaptan zum Disulfid oxydiert wird.

———o———

Am Schlusse dieser Arbeit möchte ich es nicht unterlassen, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Gattermann für sein Wohlwollen und Interesse, das er mir während meiner Studienzeit in Freiburg i. B. stets entgegengebracht hat, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.